

(19) 국가 (Country) :

JP (Japan)

(11) 공개번호 (Publication Number) :

2000-325795 (2000.11.28)

▶ 日本語/한글(JP)

▶ 현재진행상태보기

(13) 문헌종류 (Kind of Document) :

A (Unexamined Publication)

(21) 출원번호 (Application Number) :

1999-144296 (1999.05.25)

(75) 발명자 (Inventor) :

KIMURA NAOMASA, TANIMOTO MICHIO, ONODERA HIDEO

(73) 출원인 (Assignee) :

NIPPON SHOKUBAI CO LTD,

대표출원인명 : NIPPON SHOKUBAI (A00076)

(57) 요약 (Abstract) :

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing methacrolein and methacrylic acid at a high yield and stably.

SOLUTION: This composite oxide catalyst is represented by $\text{MoaWbBicFedAeBfCgDhEiOx}$ (wherein, when A=Ni, Co; B=Na, K, Rb, Cs, Tl; C = an alkaline earth metal; D=P, Te, Sb, Sn, Ce, Pb, Nb, Mn, As, B, Zn; E=Si, Al, Ti, Zr; $a=12$, it is $0 \leq b \leq 10$, $0 < c \leq 10$, $0 < d \leq 10$, $2 \leq e \leq 15$, $0 < f \leq 10$, $0 \leq g \leq 10$, $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq i \leq 30$). In addition, the catalyst is highly reliable in terms of activity, selectivity and catalyst life and shows a stable performance for a long time. Further, the catalyst is used for manufacturing methacrolein and methacrylic acid by oxidizing in the gas phase at least one kind of chemical compound selected from a propylene, an isobutylene, a t-butanol and a methyl-t-butylether. In this case, the total nitrate group amount during preparing the catalyst is set within the range of $1 < \text{NO}_3/\text{Mo} \leq 1.8$.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(51) 국제특허분류 (IPC) :

B01J-023/88 ; B01J-027/057 ; B01J-027/19 ; C07C-045/35 ; C07C-045/37 ; C07C-04
C07C-051/23 ; C07C-051/25 ; C07C-057/055 ; C07B-061/00

FI :

B01J-023/88 Z
B01J-027/057 Z
B01J-027/19 Z

C07C-045/35

C07C-045/37

C07C-047/22 A

C07C-051/23

C07C-051/25

C07C-057/055 A

C07C-057/055 B

C07B-061/00 300

4G069; 4H006; 4H039

4G069: AA02 AA08 BB06A BB06B BB12A BC02A BC02B BC03A BC03B BC05A BC05B B
BC06B BC08A BC08B BC16A BC19A BC19B BC21A BC22A BC25A BC25B BC26A BC27.
BC43B BC50A BC51A BC55A BC59A BC59B BC60A BC60B BC62A BC63A BC63B BC66.
BC67A BC67B BC68A BC68B BD03A BD05A BD05B BD07A CB10 CB17 DA06 FC02 FC0
4H006: AA02 AC45 AC46 BA02 BA06 BA13 BA14 BA18 BA30 BE30
4H039: CA62 CA65 CC30

(30) 우선권번호 (Priority Number)

-

본 특허를 우선권으로 한 특허

BR 200002501 A (2001.03.13)

CN 1282630 A (2001.02.07)

CN 1282630 C (2001.02.07)

EP 1055455 A2 (2000.11.29)

EP 1055455 A3 (2000.11.29)

ID 26151 A (2000.11.30)

KR 2001-0049394 A (2001.06.15)

MX PA00005113 A (2002.06.04)

SG 82694 A1 (2001.08.21)

TW 518253 B (2003.01.21)

US 6383973 B1 (2002.05.07)

US 6509508 B2 (2003.01.21)

US 20020103077 A1 (2002.08.01)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-325795

(P2000-325795A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	Z 4 G 0 6 9
27/057		27/057	Z 4 H 0 0 6
27/19		27/19	Z 4 H 0 3 9
C 0 7 C 45/35		C 0 7 C 45/35	
45/37		45/37	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-144296	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年5月25日 (1999. 5. 25)	(72) 発明者	木村 直正 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	谷本 道雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	小野寺 秀夫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複合酸化物触媒、並びに (メタ) アクロレインおよび (メタ) アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 $MoaWbBicFedAeBfCgDhEiOx$ ($A = Ni, Co, B = Na, K, Rb, Cs, Tl, C =$ アルカリ土類金属、 $D = P, Te, Sb, Sn, Ce, Pb, Nb, Mn, As, B, Zn, E = Si, Al, Ti, Zr, a = 12$ のとき、 $0 \leq b \leq 10, 0 < c \leq 10, 0 < d \leq 10, 2 \leq e \leq 15, 0 < f \leq 10, 0 \leq g \leq 10, 0 \leq h \leq 4, 0 \leq i \leq 30$) で表される複合酸化物触媒であって、活性、選択性および触媒寿命に優れ、長期にわたって安定した性能を示す触媒、およびこの触媒を用いてプロピレン、イソブチレン、トープタノールおよびメチル-トープチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を気相酸化して (メタ) アクロレインおよび (メタ) アクリル酸を製造する方法を提供する。

【解決手段】 触媒調製時における全硝酸根量を $1 < N O_3 / M o \leq 1.8$ の範囲に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：

$\text{Mo a W b B i c F e d A e B f C g D h E i O x}$

(式中、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Cはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Dはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、ホウ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Eはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、e、f、g、h、iおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、EおよびOの原子比を表し、 $a=12$ のとき、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $0 < d \leq 10$ 、 $2 \leq e \leq 15$ 、 $0 < f \leq 10$ 、 $0 \leq g \leq 10$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 30$ であり、xはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される複合酸化物触媒であって、触媒調製時における全硝酸根量を $1 < \text{NO}_3 / \text{Mo} \leq 1.8$ の範囲に調整して得られるものであることを特徴とする複合酸化物触媒。

【請求項2】 ビスマス供給源の少なくとも一部として塩基性硝酸ビスマスを用いる請求項1記載の複合酸化物触媒。

【請求項3】 $9 \leq c + d + e \leq 20$ である請求項1または2に記載の複合酸化物触媒。

【請求項4】 プロピレン、イソブチレン、 α -ブタノールおよびメチル α -ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化触媒の存在下に分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相酸化して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造するに当たり、該触媒として請求項1の複合酸化物触媒を用いることを特徴とする(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複合酸化物触媒、並びに(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸の製造方法、詳しくは(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸の製造に好適なMo-Bi系複合酸化物触媒、並びにこの触媒の存在下にプロピレン、イソブチレン、 α -ブタノールおよびメチル α -ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を気相酸化して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレン、イソブチレンなどの気相酸化反応によって(メタ)アクリル酸および(メタ)

アクロレインを製造するための改良触媒は数多く提案されている。例えば、特開昭50-13308、同50-47915号各公報には、Mo、Bi、Fe、SbおよびNiを含み、更にK、RbおよびCsの少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒、特開昭64-56634号公報には、Mo、BiおよびFeを含み、さらにNiおよびCoの少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒、特公昭56-52013号公報には、Mo、BiおよびFeを含み、さらにMg、Ca、Zn、CdおよびBaの少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒、特公昭56-23969号公報には、Mo、BiおよびFeを含み、さらにIIAおよびIIB族元素の少なくとも一種の元素を必須成分とする触媒が記載されている。

【0003】また、特開昭62-234548号公報には、上記従来技術に係わる公報にはBi供給源として水溶性化合物、特に硝酸塩が用いられているが、Bi含量が多い場合(原子比でMo12に対し3~7)には、硝酸ビスマスの使用は不適當であるとして、Bi供給源として酸化ビスマスや次炭酸ビスマスを用いる複合酸化物触媒の製造方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来のMo-Bi系複合酸化物触媒は、それなりに問題を解決しているものと考えられるが、なお改善されなければならない問題が残されている。具体的には、①プロピレン、イソブチレンなどを気相酸化して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造する際の目的生成物の収率が必ずしも十分とはいえない、②プロピレン、イソブチレンなどの気相酸化反応中にモリブデン成分の昇華によって活性が低下し、触媒寿命の点から十分満足できるとはいえないという問題があった。

【0005】かくして、本発明は、下記的一般式

(1)：

$\text{Mo a W b B i c F e d A e B f C g D h E i O x}$

(式中の各成分およびその比率については後記の通りである)で示される複合酸化物触媒であって、活性、選択性および触媒寿命に優れ、長期にわたって安定した性能を示す触媒、およびこの触媒を用いてプロピレン、イソブチレン、 α -ブタノールおよびメチル α -ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相酸化して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を高収率で、安定的に製造する方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の一般式(1)で示されるような複合酸化物触媒に関して検討した結果、ビスマス、鉄およびA成分(コバルトおよび/またはニッケル)の量が比較的多いときに、プロピ

レン、イソブチレンなどの気相酸化反応時のモリブデンの昇華量が抑制されることを見出した。しかし、ビスマス、鉄およびA成分の量が比較的多いと、触媒調製時における硝酸根量が多くなり、触媒を成型する際の成型性を悪化させ、さらには触媒の性能を低下させるといった悪影響を及ぼすことがわかった。この問題を解決すべく更に検討した結果、触媒調製時におけるモリブデンに対する硝酸根量を少なくすると、活性、選択性および触媒寿命に優れた触媒を再現性よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、一般式(1)：

$MoaWbBicFedAeBfCgDhEiOx$

(式中、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Cはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Dはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、ホウ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Eはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、e、f、g、h、iおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、EおよびOの原子比を表し、 $a=12$ のとき、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ (好ましくは $0.1 \leq c \leq 10$)、 $0 < d \leq 10$ (好ましくは $0.1 \leq d \leq 10$)、 $2 \leq e \leq 15$ 、 $0 < f \leq 10$ (好ましくは $0.01 \leq f \leq 10$)、 $0 \leq g \leq 10$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 30$ であり、xはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される複合酸化物触媒であって、触媒調製時における全硝酸根量を $1 < NO_3/Mo \leq 1.8$ の範囲に調整して得られるものであることを特徴とする複合酸化物触媒である。

【0008】また、本発明は、プロピレン、イソブチレン、トブタノールおよびメチルトブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化触媒の存在下に分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相酸化して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造するに当り、該触媒として上記の複合酸化物触媒を用いることを特徴とする(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の触媒は、触媒調製時における全硝酸根量をモリブデン量に対し、1倍以上で 1.8 倍を超えないようにして、すなわち $1 < NO_3/Mo \leq 1.8$ 、好ましくは $1.1 < NO_3/Mo \leq 1.8$ の範囲に調整して得られる複合酸化物触媒である。

【0010】本発明における、「触媒調製時における全硝酸根量」とは、触媒を調製するために用いる全出発原

料中に含まれる硝酸根と触媒調製の際に必要なに応じて用いる硝酸に由来する硝酸根の合計量を意味する。例えば、後記実施例1の場合、出発原料である硝酸コバルト、硝酸ニッケルなどに由来する硝酸根と硝酸ビスマスを溶解するために用いる硝酸に由来する硝酸根との合計量である。

【0011】 NO_3/Mo が 1.8 を超えると成型性の悪化、触媒性能の低下などが生じ、本発明の目的を達成することができない。すなわち、触媒調製時に多量の硝酸根が存在するとpHはきわめて低くなり、このような強酸性下ではモリブデン、タングステンなどの安定性と反応性が影響を受け、さらに、蒸発乾固、乾燥、粉碎を経て得られた粉体は多量の硝酸根を含有するため、成型時に吸湿し、成型性の悪化を招くことがある。一方、 NO_3/Mo が1以下では、各元素間の反応性が低下し、結果として触媒活性が低下する。

【0012】触媒焼成時における全硝酸根量がモリブデン量の1倍を超え、 1.8 倍以下となるようにするためには、ビスマス供給源の少なくとも一部として塩基性硝酸ビスマスを使用すればよい。この「塩基性硝酸ビスマス」とは、その具体的な化学式は必ずしも明らかではないが、例えばオキシ硝酸ビスマスあるいは硝酸水酸化ビスマスと称せられているものであり、少なくとも硝酸ビスマス($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)よりも硝酸根含量の少ないものを意味する。そのほか、他の元素成分の供給源、すなわち出発原料として硝酸塩以外、例えば水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩などの硝酸を含まないか、あるいは硝酸量の少ない化合物を用いればよい。

【0013】本発明の触媒のなかでも、ビスマス、鉄およびA成分の含量が多いものが酸化反応中のモリブデンの昇華を低減できるので好適に用いられる。具体的には、一般式(1)において、 $9 \leq c+d+e$ 、好ましくは $9 \leq c+d+e \leq 20$ のものが好適に用いられる。この点から、ビスマス供給源の少なくとも一部として塩基性硝酸ビスマスを用い、鉄およびA成分の供給源として硝酸を含まないか、あるいは硝酸量の少ない化合物を用いるのが、触媒調製時における全硝酸根量をモリブデン量に対し 1.8 倍を超えないようにするのに好都合である。具体的には、鉄供給源としては水酸化鉄などを、またA成分供給源としては炭酸ニッケル、酢酸ニッケル、酢酸コバルトなどを用いるのが好ましい。

【0014】本発明の触媒は、この種の触媒の調製に一般に用いられている方法により、また一般に用いられている出発原料を用いて調製することができる。

【0015】出発原料についていえば、焼成によって酸化物を生成する化合物、例えばアンモニウム塩、硝酸塩などを用いることができる。調製方法については、通常、各元素成分を含有する出発原料の所要量を水性媒体中に適宜溶解あるいは分散し、加熱攪拌した後、蒸発乾固、乾燥、粉碎した後、得られた粉体を押出し成型、打

錠成型あるいは造粒成型などにより任意の形状に成型すればよい。この際、触媒の強度、粉化度を改善する効果があるとして一般によく知られているガラス繊維などの無機繊維、各種ウィスカーなどを添加してもよい。また、触媒物性を再現よく制御するために硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸など一般に粉体結合剤として知られた添加物を使用することもできる。

【0016】また、本発明の触媒は、それ自体単独で使用するができるが、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミニウムスポンジなどの不活性担体に担持して使用することもできる。

【0017】上記の成型体あるいは担持体を空気流通下に300～600℃の温度で1～10時間程度焼成して目的とする複合酸化物触媒が得られる。

【0018】本発明の複合酸化物触媒は、プロピレンの気相酸化によるアクロレインおよびアクリル酸の製造、イソブチレンの気相酸化によるメタアクロレインおよびメタクリル酸の製造、トーブタノールの気相酸化によるメタアクロレインおよびメタクリル酸の製造、そしてメチル-トーブチルエーテルの気相酸化によるメタアクロレインおよびメタクリル酸の製造に好適に用いられる。なお、本発明は、例えばプロピレンの場合、主としてアクロレインを製造する態様を包含することはいうまでもない。

【0019】本発明の気相接触酸化反応の実施に際しての装置、条件などについては特に制限はない。すなわち、反応器としては一般の固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器が用いられ、反応条件についていえば、気相接触酸化反応による(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸の製造に一般に用いられている条件下で実施することができる。例えば、原料ガスとして、プロピレン、イソブチレン、トーブタノールおよびメチル-トーブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物1～15容量%、この原料ガスに対し、容量比で1～10倍の範囲の分子状酸素および希釈剤としての不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガス、水蒸気などからなる混合ガスを250～450℃の温度範囲で常圧～10気圧の圧力下に300～5,000hr⁻¹(STP)の空間速度で本発明の触媒と接触させて反応させればよい。

【0020】本発明の方法によれば、プロピレンからアクロレインおよびアクリル酸、イソブチレンからメタアクロレインおよびメタクリル酸、トーブタノールからメタアクロレインおよびメタクリル酸、そしてメチル-トーブチルエーテルからメタアクロレインおよびメタクリル酸が高収率で得られる。

【0021】

【発明の効果】本発明の触媒は、高活性、高収率であり、再現性よく得られる。

【0022】また、本発明による触媒は高い活性を維持することから、本発明の方法によれば高収率で長期間にわたって安定して(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、転化率、合計選択率および合計単流収率は次のように定義される。

【0024】転化率(%)=(反応した原料化合物のモル数)/(供給した原料化合物のモル数)(×100)

選択率(%)=(生成した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸のモル数)/(反応した原料化合物のモル数)(×100)

収率(%)=(生成した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸のモル数)/(供給した原料化合物のモル数)(×100)

実施例1

(触媒の調製)イオン交換水1リットル(以下、Lで表示する)に硝酸コバルト550g、硝酸ニッケル412gおよび硝酸第二鉄286gを溶解した。また、硝酸ビスマス92gを61重量%の硝酸50mlとイオン交換水200mlとからなる硝酸水溶液に溶解した。別に、加熱したイオン交換水3Lにパラモリブデン酸アンモニウム1000gおよびパラタングステン酸アンモニウム25gを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に上記別途調製した2つの水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸カリウム3.8gをイオン交換水50mlに溶解した水溶液および20重量%濃度のシカゾル141gを順次添加した後、塩基性硝酸ビスマス(関東化学(株)製)178gを添加した。このようにして、Mo、W、Bi、Fe、Co、Ni、KおよびSiの各元素を含有するスラリーを得た。このスラリー中の、モリブデンに対する硝酸根の割合(NO₃/Mo)は1.8であった。上記スラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固、乾燥した。次いで、得られた固形物を粉碎し、外径6mm、内径2mm、長さ6.6mmのリング状に成型し、空気流通下480℃で8時間焼成して触媒(1)を得た。

【0025】この触媒(1)の金属元素組成(酸素を除く原子比、以下同じ)は次のとおりであった。

【0026】

Mo12W0.2Bi1.7Fe1.5Co4Ni3K0.08Si1

(酸化反応)触媒(1)1,500mlを25mmφのステンレス鋼製反応器に充填した。この反応器にプロピレン7容量%、酸素14容量%、水蒸気25容量%および窒素等からなる不活性ガス54容量%の混合ガスを接触時間2秒にて導入し、反応温度310℃で酸化反応を行った。結果を表1に示した。

【0027】比較例1

(触媒の調製) 実施例1において、塩基性硝酸ビスマスの量を0gに、また硝酸ビスマスの量を389gとした以外は実施例1と同様に触媒(2)を調製した。スラリー中の(NO_3/Mo)は2.0であった。

【0028】この触媒(2)の金属元素組成は、触媒(1)と同じである。

【0029】(酸化反応) 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(2)を用いた以外は実施例1と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表1に示した。

【0030】比較例2

(触媒の調製) 実施例1において、コバルト原料として硝酸コバルト137gおよび酢酸コバルト251g、またニッケル原料として酢酸ニッケル250gを用いた以外は実施例1と同様に触媒(3)を調製した。このスラリー中の(NO_3/Mo)は0.8であった。

【0031】この触媒(3)の金属元素組成は、触媒(1)と同じである。

【0032】(酸化反応) 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(3)を用いた以外は実施例1と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表1に示した。

【0033】実施例1と比較例1、2との比較より、本発明の触媒(1)は比較用の触媒(2)、(3)より触媒活性に優れ、高い収率を示すことがわかる。

【0034】実施例2

(触媒の調製) イオン交換水1Lに硝酸コバルト137g、酢酸コバルト251g、硝酸ニッケル412gおよび硝酸第二鉄286gを溶解した。また、硝酸ビスマス92gを61重量%の硝酸50mlとイオン交換水200mlからなる硝酸水溶液に溶解した。別に、加熱したイオン交換水3Lにパラモリブデン酸アンモニウム1000gおよびパラタングステン酸アンモニウム25gを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に上記別途調製した2つの水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸カリウム3.8gをイオン交換水50mlに溶解した水溶液および20重量%濃度のシリカゾル141gを順次

添加した後、塩基性硝酸ビスマス(関東化学(製))178gを添加してMo、W、Bi、Fe、Co、Ni、KおよびSiの各元素を含有するスラリーを得た。このスラリー中の(NO_3/Mo)は1.3であった。

【0035】上記スラリーを用いて実施例1と同様にして触媒(4)を調製した。この触媒(4)の金属元素組成は次のとおりであった。

【0036】

$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.2}\text{Bi}_{1.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{4}\text{Ni}_{3}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1}$

(酸化反応) 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(4)を用いた以外は実施例1と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表1に示した。

【0037】実施例3

(触媒の調製) イオン交換水1Lに硝酸コバルト550gおよび硝酸第二鉄286gを溶解した後に酢酸ニッケル250gを加えた。また、硝酸ビスマス389gを61重量%の硝酸50mlとイオン交換水200mlからなる硝酸水溶液に溶解した。別に、加熱したイオン交換水3Lにパラモリブデン酸アンモニウム1,000gおよびパラタングステン酸アンモニウム25gを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に上記別途調製した2つの水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸カリウム3.8gをイオン交換水50mlに溶解した水溶液および20重量%濃度のシリカゾル141gを順次添加してMo、W、Bi、Fe、Co、Ni、KおよびSiの各元素を含有するスラリーを得た。このスラリー中の(NO_3/Mo)は1.5であった。

【0038】上記スラリーを用いて実施例1と同様にして触媒(5)を調製した。この触媒(5)の金属元素組成は次のとおりであった。

【0039】

$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.2}\text{Bi}_{1.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{4}\text{Ni}_{3}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1}$

(酸化反応) 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(5)を用いた以外は実施例1と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

	プロピレン 転化率 %	アクロレイン+ アクリル酸収率 %	アクロレイン+ アクリル酸選択率 %
実施例1	98.5	93.7	95.1
比較例1	96.2	89.6	92.3
比較例2	95.3	89.5	93.9
実施例2	98.3	93.2	94.8
実施例3	97.9	92.7	94.7

【0041】実施例4

(触媒の調製) イオン交換水1Lに硝酸コバルト893g、硝酸第二鉄305gおよび硝酸セリウム10gを溶解した。別に、加熱したイオン交換水3Lにパラモリブデン酸アンモニウム1,000gおよびパラタングステ

ン酸アンモニウム64gを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に上記別途調製した水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸セリウム55gをイオン交換水100mlに溶解した水溶液を添加した後、塩基性硝酸ビスマス273gを添加して、Mo、W、B、Fe、Co、

CeおよびCsを含有するスラリーを得た。このスラリー中の (NO_3/Mo) は1.7であった。

【0042】上記スラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固、乾燥した。次いで、得られた固形物を粉碎し、外径6mm、内径2mm、長さ6.6mmのリング状に成型し、空気流通下500℃で8時間焼成して触媒(6)を得た。この触媒(6)の金属元素組成は次のとおりであった。

【0043】

$\text{Mo} 12\text{W} 0.5\text{B} 1.2\text{Fe} 1.6\text{Co} 6.5\text{Ce} 0.05\text{Cs} 0.6$

(酸化反応)触媒(6)1,500mlを25mmφのステンレス鋼製反応器に充填した。この反応器にイソブチレン6容量%、酸素14容量%、水蒸気25容量%および窒素等からなる不活性ガス55容量%の混合ガスを接触時間2秒にて導入し、反応温度340℃で酸化反応を行った。結果を表2に示した。

【0044】比較例3

(触媒の調製)実施例4において、コバルト原料として硝酸コバルト206gおよび酢酸コバルト418gを用いた以外は実施例4と同様にして触媒(7)を調製した。スラリー中の (NO_3/Mo) は0.9であった。

【0045】この触媒(7)の金属元素組成は、触媒(7)と同じである。

【0046】(酸化反応)実施例4において、触媒(6)の代わりに触媒(7)を用いた以外は実施例4と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表2に示した。

【0047】比較例4

(触媒の調製)実施例4において、塩基性硝酸ビスマス量を0gおよび硝酸ビスマスの量を458gとした以外は実施例4と同様に触媒(8)を調製した。このスラ

リー中の (NO_3/Mo) は2.1であった。

【0048】この触媒(8)の金属元素組成は、触媒(6)と同じである。

【0049】(酸化反応)実施例4において、触媒(6)の代わりに触媒(8)を用いた以外は実施例4と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表2に示した。

【0050】実施例5

(触媒の調製)イオン交換水1Lに硝酸コバルト756gおよび硝酸第二鉄381gを溶解した。別に、加熱したイオン交換水3Lにパラモリブデン酸アンモニウム1000gおよびパラタングステン酸アンモニウム64gを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に上記別途調製した水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸セシウム55gとイオン交換水100mlに溶解した水溶液を添加した後、塩基性硝酸ビスマス273gおよび酸化ビスマス55gを添加した。このときのスラリー中の (NO_3/Mo) は1.6であった。

【0051】このようにして得られたスラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固、乾燥した。次いで、得られた固形物を粉碎し、外径6mm、内径2mm、長さ6.6mmのリング状に成型し、空気流通下500℃で8時間焼成して触媒(9)を得た。この触媒(9)の金属元素組成は次のとおりであった。

【0052】

$\text{Mo} 12\text{W} 0.5\text{B} 1.2\text{Fe} 1.6\text{Co} 6.5\text{Ce} 0.05\text{Cs} 0.6$

(酸化反応)実施例4において、触媒(6)の代わりに触媒(9)を用いた以外は実施例4と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表2に示した。

【0053】

【表2】

	イソブチレン 転化率 %	メタクロレイン+ メタクリル酸収率 %	メタクロレイン+ メタクリル酸選択率 %
実施例4	98.8	87.1	88.2
比較例3	96.9	84.6	87.3
比較例4	95.5	83.6	87.5
実施例5	98.9	87.0	88.0

【0054】実施例6実施例4において、原料ガスとしてイソブチレンの代わりにトープタノールを用いた以外は実施例4と同様にして酸化反応を行った。結果を表3

に示した。

【0055】

【表3】

	トープタノール 転化率 %	メタクロレイン+ メタクリル酸収率 %	メタクロレイン+ メタクリル酸選択率 %
実施例6	100	87.2	87.2

【0056】実施例7実施例4において、原料ガスとしてイソブチレンの代わりにメチル-トープチルエーテル(MTBE)を用い、接触時間および反応温度をそれぞれ3秒および350℃に変更した以外は実施例4と同様

にして酸化反応を行った。結果を表4に示した。

【0057】

【表4】

	MTBE 転化率 %	メタクロレイン+ メタクリル酸収率 %	メタクロレイン+ メタクリル酸選択率 %
実施例7	98.9	85.8	86.8

【0058】実施例8

(触媒の調製) イオン交換水1Lに硝酸コバルト756gと硝酸第二鉄229gとを溶解した。また、硝酸ビスマス137gを61重量%の硝酸30mlとイオン交換水120mlからなる硝酸水溶液に溶解した。別に、加熱したイオン交換水3Lにパラモリブデン酸アンモニウム1,000gおよびパラタングステン酸アンモニウム63gを添加し、攪拌しながら溶解した。得られた水溶液に上記別途調製した2つの水溶液を滴下、混合し、次いで硝酸カリウム2.4gをイオン交換水50mlに溶解した水溶液および20重量%濃度のシリカゾル191gを順次添加した後、塩基性硝酸ビスマス(関東化学(株)製)110gを添加して、Mo、W、Bi、Fe、Co、KおよびSiの各元素を含有するスラリーを得た。このスラリー中の(NO₃/Mo)は1.5であった。

【0059】上記スラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固、乾燥した。次いで、得られた固形物を粉碎し、直径6mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、空気流通下460℃、8時間焼成して触媒(10)を得た。

【0060】この触媒(10)の元素組成は原子比で次のとおりであった。

【0061】

Mo12W0.5Bi1.4Fe1.2Co5.5K0.05Si1.35
(酸化反応) 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(10)を用いた以外は実施例1と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表5に示した。

【0062】なお、この触媒(10)(c+d+e=8.1)の場合、反応を長時間行くと触媒性能の低下が若干認められた。

【0063】実施例9

(触媒の調製) 実施例8において、塩基性硝酸ビスマスの代わりに硝酸ビスマスを用いた以外は実施例8と同様に触媒(11)を調製した。この触媒調製時の(NO₃/Mo)は1.6であった。

【0064】(酸化反応) 実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(11)を用いた以外は実施例1と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表5に示す。

【0065】なお、この触媒(11)の場合、触媒(10)と同様に、反応を長時間行くと触媒性能の低下が若干認められた。

【0066】

【表5】

	プロピレン 転化率 %	アクロレイン+ アクリル酸収率 %	アクロレイン+ アクリル酸選択率 %
実施例8	97.2	91.1	93.7
実施例9	97.1	91	93.7

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テームコード(参考)

C07C 47/22
51/23
51/25
57/055

C07C 47/22
51/23
51/25
57/055

A

A
B

// C07B 61/00

300

C07B 61/00

300

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B
BB12A BC02A BC02B BC03A
BC03B BC05A BC05B BC06A
BC06B BC08A BC08B BC16A
BC19A BC19B BC21A BC22A
BC25A BC25B BC26A BC27A
BC43A BC43B BC50A BC51A
BC55A BC59A BC59B BC60A
BC60B BC62A BC63A BC63B
BC66A BC66B BC67A BC67B
BC68A BC68B BD03A BD05A
BD05B BD07A CB10 CB17
DA06 FC02 FC08
4H006 AA02 AC45 AC46 BA02 BA06
BA13 BA14 BA18 BA30 BE30
4H039 CA62 CA65 CC30